

⑫ 公表特許公報 (A)

平5-506838

⑬ 公表 平成5年(1993)10月7日

⑭ Int. Cl.⁹
C 03 C 25/02
C 08 F 299/06
C 09 D 175/16

識別記号

B

庁内整理番号

7821-4 G

7442-4 J

8620-4 J ※

審査請求 有
予備審査請求 有

部門 (区分) 3 (1)

(全 16 頁)

⑮ 発明の名称 ビニルエーテル系の光ファイバー被膜

⑯ 特 願 平3-512088

⑰ 出 願 平3(1991)6月13日

⑱ 翻訳文提出日 平5(1993)3月1日

⑲ 国際出願 PCT/US91/04233

⑳ 国際公開番号 WO92/04388

㉑ 国際公開日 平4(1992)3月19日

優先権主張 ㉒ 1990年8月29日 ㉓ 米国 (U S) ㉔ 574,705

⑮ 発 明 者 ラビン, スティーブン・クレイ
グ

アメリカ合衆国イリノイ州60084, ウォーコンダ, ノース・イース
ト・レイクショア・ドライブ 26478

⑯ 出 願 人 アライド・シグナル・インコー
ポレーテッド

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウ
ン, コロンビア・ロード 101, ビー・オー・ボックス 2245

⑰ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外6名

⑱ 指 定 国 AT (広域特許), AU, BB, BE (広域特許), BG, BR, CA, CH (広域特許), DE (広域特許), DK (広域
特許), ES (広域特許), FI, FR (広域特許), GB (広域特許), GR (広域特許), HU, IT (広域特許), J
P, KP, KR, LK, LU (広域特許), MC, MG, MW, NL (広域特許), NO, PL, RO, SD, SE (広域特
許), SU

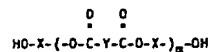
最終頁に続く

請求の範囲

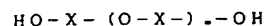
1. 本質的に下記の反応生成物からなる、光ファイバーの被覆用組成物:

(a) 本質的に下記の反応生成物からなるビニルエーテルウレタンオリゴマー

(i) 次式のヒドロキシル末端基付きポリエステル



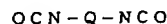
または次式のヒドロキシル末端基付きポリエーテル



(式中、XおよびYは、28-約500の分子量を有し、アルキレン、アリー
レン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選
ばれる2価の基であり、

mは1-約100の平均値を有する):

および (ii) 次式のジソシアネート



(式中、Qはアルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキ
レン基よりなる群から選ばれる2価の基である)

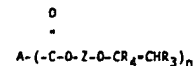
または2以上の官能基を有するポリイソシアネート、
および (iii) 次式のヒドロキシモノビニルエーテル



(式中、R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル
基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレン
またはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基であ
る)

(b) 次式のビニルエーテル末端基付きエステルモノマー



(式中、nは1-4であり、

Aは、15-180の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アル
アルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる1、
2、3または4官能性の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレンまたはシクロアルキ
レン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

R₃およびR₄は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル
基よりなる群から選ばれる1価の基である):

(c) 次式のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマー



(式中、n'は1-4であり、

R₅およびR₆は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル
基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

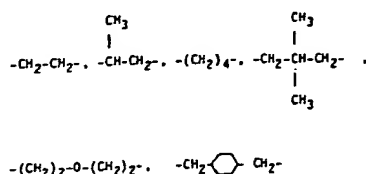
Dは、56-1,000の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキ
レンまたはアルキレンエーテルよりなる群から選ばれる1、2また

特表平5-506838 (2)

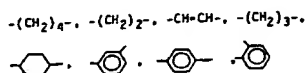
は3価の基である)。

2. (a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

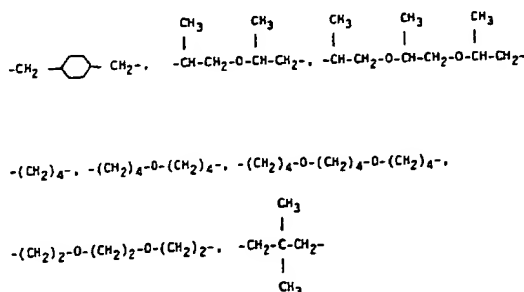
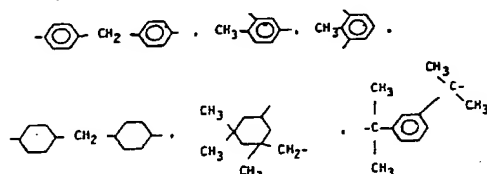
Xが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Yが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Qが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



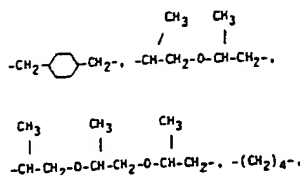
R₁およびR₂が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基である。

4. (c) のビニルエーテルモノマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

R₁およびR₂が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基であり、

そして

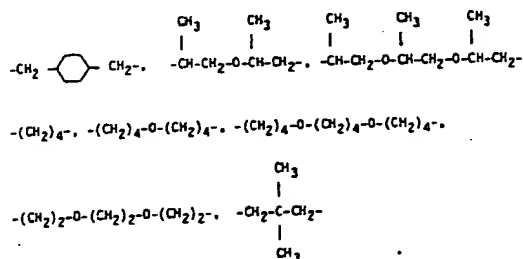
Dが下記よりなる群から選ばれる



R₁およびR₂が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基であり、

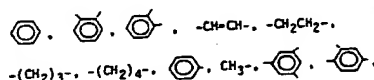
そして

Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基である

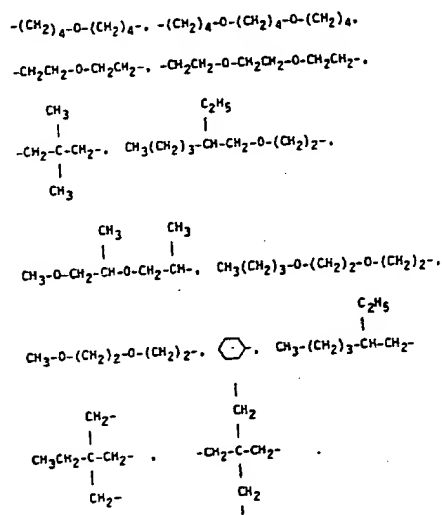


3. (b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

Aが下記よりなる群から選ばれる1、2または3官能性の基であり、



Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



5. 請求の範囲第1項に記載の光ファイバー用第1被膜のための組成物において、全組成物を基準として、(a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約50-85重量%であり、(b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが最高で約50重量%であり、(c) のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約50重量%であり、(b) および(c) の合計が50重量%を超えず、該組成物がさらに約0.1-5重量%のカチオン性光開

松制、および所望により最高で約3重量%の熱酸化安定剤を含む組成物。

6. 請求の範囲第1項に記載の光ファイバー用第2被膜のための組成物において、全組成物を基準として、(a)のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約30-75重量%であり、(b)のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが最高で約70重量%であり、(c)のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約70重量%であり、(b)および(c)の合計が70重量%を越えず、該被膜がさらに0.1-5重量%のカチオン性光開始剤、および所望により最高で約3重量%の熱酸化安定剤を含む組成物。

7. 請求の範囲第5項に記載の光ファイバー用第1被膜のための組成物において、(a)のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約60-80重量%であり、(b)のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが約5-40重量%であり、(c)のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約35重量%であり、(b)および(c)の合計が40重量%を越えない組成物。

8. 請求の範囲第6項に記載の光ファイバー用第2被膜のための組成物において、(a)のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約40-70重量%であり、(b)のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが20-60重量%であり、(c)のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約40重量%であり、(b)および(c)の合計が60重量%を越えない組成物。

9. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第1被膜のための組成物：

- (a) ポリプロピレンアジペートをテトラメチルキシレンジイソシアネートおよび4-ヒドロキシブチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；
- (b) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
- (c) 安息香酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
- (d) 有効量のカチオン性光開始剤。

10. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第1被膜のための組成物：

- (a) ポリプロピレンアジペートをテトラメチルキシレンジイソシアネートおよび4-ヒドロキシブチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；

び4-ヒドロキシブチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；

- (b) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
- (c) 2-エチルヘキシルエトキシビニルエーテル；
- (d) 有効量のカチオン性光開始剤。

11. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第2被膜のための組成物：

- (a) ポリプロピレンアジペートを4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；

- (b) 1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル；
- (c) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
- (d) コハク酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
- (e) 有効量のカチオン性光開始剤。

12. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第2被膜のための組成物：

- (a) ポリプロピレンアジペートを4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー；

- (b) 1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル；
- (c) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物；
- (d) グルタル酸と4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルの反応生成物；
- (e) 有効量の光開始剤。

13. 請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の硬化した組成物で被覆された光ファイバー。

14. 請求の範囲第5項または第7項に記載の組成をもつ第1被膜を有する光ファイバー。

15. 請求の範囲第6項または第8項に記載の組成をもつ第2被膜を有する光ファイバー。

明細書

ビニルエーテル系の光ファイバー被膜

先行技術

本発明は一般に光ファイバーの分野、より詳細にはそれらのファイバーに付与される被膜および被覆ファイバーに関するものである。

光ファイバーは大量のデータを長距離にわたって搬送する能力のため、近年一般的になってきた。しかしこれは透過率損失の極めて低い光ファイバーが開発されて初めて可能となった。これらの光ファイバーは、光の最大透過率を得るために0.6-1.6ミクロンの狭い範囲の波長をもつ光を用いて操作される。損失は光の散乱、吸収、および「マイクロベンディング」と呼ばれる欠陥——これはファイバー軸のわずかな変形により生じる光散乱を意味する——に起因するものであった。これらのマイクロベンディングは被膜欠陥、熱収縮および外部応力に起因するものであった。ガラスファイバーを保護し、ファイバーに強度を与え、かつマイクロベンディングに帰せられる損失を軽減するために、ガラスファイバーを被覆するのが望ましいことが認められている。

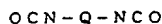
被膜の特性は用いられる種類に依存するが、当技術分野で一般的であるように2層を用いる場合、内層は-40℃に及ぶまで低い弾性率をもち、熱および加水分解に対して安定であり、ガラスに対して良好な付着性をもつべきであり、また水素を発生すべきでない（これはファイバーと反応して光の透過率を低下させる可能性がある）。2層系の外層は、ファイバーおよび内層被膜を保護するのに役立ち、従って異なる要件を満たさなければならない。外層は強靱かつ耐摩耗性であり、熱および加水分解に対して安定でなければならない、また水素を発生すべきでない。

シリコンまたはゴム配合物も用いられているが、実際に最も一般的に用いられる被膜はアクリレートから誘導されたものである。これらの被膜は普通はガラスファイバーが溶融状態から延伸された直後に付与されるので、最も広く用いられているアクリレートは迅速に紫外線硬化しうるものである。これらのアクリ

レートの代表例は、多官能性アクリレート末端基付きモノマーおよびオリゴマーである。外層はウレタン-アクリレートまたはエポキシ-アクリレートのコポリマーである場合が極めて多く、これらも紫外線照射により硬化しうるものである。アクリレートは健康上の害を及ぼし、また脆くなりやすく、かつ水分を吸収しやすいと考えられるので、固有の欠点をもつ。

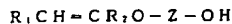
米国特許第4,472,019号明細書には、ファイバーオプティクス用フィラメントに用いるトップコートが示される。この被膜は3部分からなる。第1はジエチレン系末端基付きポリウレタンであり、これはビニルエーテル末端基付きポリウレタン、たとえばヒドロキシブチルビニルエーテルとの反応により形成されたものであってもよい。第2部分はビスフェノールのジグリシジルエーテルのジエチレン性不飽和エステルであり、これもビニルエーテル末端基付き化合物であってよい。第3部分はモノエチレン性不飽和モノマー、たとえばN-ビニルピロリドンである。このように、アクリレート末端基が好ましいが、ビニルエーテル末端基も使用しうるそのの特許権者らは示唆している。しかしアクリレートおよびビニルエーテルは種々の特性を備えたポリマーを与えるので、当業者はこの記載から、適切に選択した場合にビニルエーテル末端基付き化合物がアクリレート末端基付き化合物を上回る利点をもつ可能性があり、卓越した特性を得るために代替となりうることは結論しないであろう。

米国特許第4,682,851号明細書には、米国特許第4,472,019号明細書の外塗りとは異なるが、同一の所有者に譲渡された下塗り記載されている。この下塗りは柔軟かつ強靱でなければならず、従って外塗りのものと異なる組成をもつ。この下塗り組成物は3成分を含む。第1はオリゴマーであり、イソシアネートと結合し、エチレン性不飽和基（ビニル性であってよい）を末端基とするポリアルキレンポリエーテルであってよい。第2成分は10℃以下のT_gを有するモノエチレン性不飽和モノマーであり、ビニル性であってよい。第3成分は、水素結合に対する強力な容量を有するモノエチレン性不飽和モノマーであり、これはビニル性不飽和を含まない。一般にビニル性不飽和につき述べられているが、アクリル系末端基が好ましいことは明らかである。この組成物は、



(式中、Qはアルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基である)

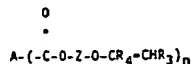
または2以上の官能基を有するポリイソシアネート、および(i i i)次式のヒドロキシモノビニルエーテル



(式中、R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

Zは、28-約500の分子量を有し、アルキレンまたはシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基である)。

これらのビニルエーテルウレタンオリゴマーは次式のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーと混和される。



式中、nは1-4であり、

Aは、15-180の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレンまたはシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基である。

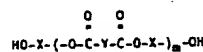
ビニル性不飽和を含まない第3成分の使用により本発明と区別されるが、ビニルエーテルが光ファイバー用下塗りを提供しうるという示唆以上のことは当業者に見出せない；事実、アクリル系末端基へ方向付けられ、ビニル末端基は劣ると予想するであろう。

本発明者らは、ビニルエーテル系ポリマーを配合することによって、従来用いられているアクリレート樹脂より高い硬化速度、改良された低温特性、改良された耐湿性、および低い毒性を有する優れたガラス光ファイバー用被膜を提供しうることを見出した。以下の考察から分かるように、公称組成は極めて類似するが、内層および外層の双方の要件を満たしうる被膜を調製することができる。

発明の概要

出願中の米国特許出願第07/350,068号明細書のビニルエーテルウレタンオリゴマーを、エステルまたはアルコール類から誘導しうる単官能性または多官能性ビニルエステル末端基付きモノマーと共に用いた組成物からファイバーオプティクス用被膜を調製することができる。これらの被膜用組成物は、ビニルエーテル類を反応させて目的の被膜を形成するのに有効な量の光開始剤を含有する。

ビニルエーテルウレタンオリゴマーは、下記のものに反応させることにより得られる：(i)次式のヒドロキシ末端基付きポリエステル



(式中、XおよびYは、28-約500の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

mは1-約100の平均値を有する)、

および(i i)次式のジイソシアネート

この配合物は、次式のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーをも含む。

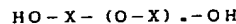


式中、n'は1-4であり、

R₃およびR₄は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

Dは、56-1,000の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテルよりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基である。

別形態においては、ビニルエーテルウレタンオリゴマーは(i)のポリエステル全体または一部が下記一般式のヒドロキシ末端基付きポリエーテルにより交換されたものであってもよい。



式中、mおよびXは(i)のポリエステルに関して定めたものである。

光ファイバー用の第1(内側)被膜は、全組成物を基準として、50-85重量%のビニルエーテルウレタンオリゴマー、最高で50重量%のビニルエーテル末端基付きエステルモノマー、および最高で50重量%のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマー(これら2種のモノマーに関する合計は50%を越えない)、ならびに0.1-5重量%のカチオン性光開始剤、および所望により最高で約3重量%の熱硬化安定剤を含む。エステルモノマーまたはアルコール類から誘導されるモノマーは、ビニルエーテル末端基において単官能性または多官能性のいずれであってもよいが、モノマーのうち1種は単官能性であることが好ましい。

光ファイバー用の第2(外側)被膜は、30-70重量%のビニルエーテルウ

レタンオリゴマー、最高で70重量%のビニルエーテル末端基付きエステルモノマー、および最高で70重量%の、アルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマー（これら2種のモノマーに関する合計は70%を越えない）、ならびに0.1-5重量%のカチオン性光開始剤、および所望により最高で約3重量%の熱酸化安定剤を含む。

好ましい形態の説明

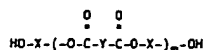
光ファイバー用の被膜は、出願中の米国特許出願第07/350,068号明細書（参考としてここに引用する）のビニルエーテルウレタンオリゴマーを関連のモノマーと混和することにより調整しうる。被膜前駆物質を形成するために反応させる化合物につき以下に述べる。

ビニルエーテルウレタンオリゴマー

これらのオリゴマーは(i)ヒドロキシル末端基付きポリエステルまたはポリエーテル、(ii)ジイソシアネートおよび(iii)ヒドロキシモノビニルエーテルを反応させることにより製造される。

ポリエステル/ポリエーテル

ポリエステルはヒドロキシル末端基付きであり、一般に次式により定められる。



式中、XおよびYは、28-約500の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれた2価の基であり、

mは1-約100の平均値を有する。

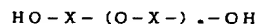
XおよびY部分は、アルキレン基、特に最高で約20個の炭素原子を含むもの、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアルアルキレン基である。使用しうるアルキレン部分の例には、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチ

レン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、トリデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、ヘプタデシレン、オクタデシレン、ノナデシレンおよびアイコシレンが含まれる。アリーレン基の例には、フェニレン、ナフチレン、アントリレン、フェナントリレンなどが含まれる。シクロアルキレン基の例には、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン、シクロオクチレン、および環上に1個または2個以上のアルキル基を含むシクロアルキレン基が含まれる。同様に、Yとして採用しうるアリーレン基も芳香環上に1個または2個以上のアルキル基を含むことができ、その際特にそれらのアルキル基は最高で約6個の炭素原子を含む。アルアルキレン基の例には、ベンジレン、1-フェネチレン、2-フェネチレン、3-フェニルプロピレン、2-フェニルプロピレン、1-フェニルプロピレンなどが含まれる。特に有用なY基は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 基（式中のnは2、3または4である）；1,2,1,3または1,4-フェニレン基；および1,4-シクロヘキシレン基である。特に有用なX基は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2-$ ； $-(\text{CH}_2)_n-$ 基（式中のnは4または6である）； $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{CCH}_2-$ ；1,4-フェニレン；および1,4-ビス（メチル）フェニレンである。

Mは1-約100、好ましくは1-10の整数であらう。

特に好ましいヒドロキシル末端基付きポリエステルには、ポリ（プロピレンアジペート）、ポリ（ネオペンチルアジペート）、ポリ（1,4-ブタンアジペート）、ポリ（1,6-ヘキサナジペート）、ポリ（ネオペンチルイソフタレート）、ポリ（1,6-ヘキサニソフタレート）が含まれる。混合ジオール類または酸類から誘導されるポリエステルが有用であらう。ポリエステルの好ましい分子量は約500-5000であらう。

別形態においては、ビニルエーテルウレタンオリゴマーのポリエステル成分全体または一部を次式のポリエーテルにより交換することができる。



式中、Xおよびmは前記にポリエステルに関して定めたものである。

これらのポリエーテルを用いる場合、Xは好ましくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2-$ および $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であらう。

ジイソシアネート

ジイソシアネートは一般に式 $\text{OCN}-\text{Q}-\text{NCO}$ により記載することができ、式中のQはアルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれた2価の基である。

広範なジイソシアネートを用いることができ、下記の物質により例示する：トルエンジイソシアネート（TDI）、p-およびm-フェニレンジイソシアネート、1,4-тетрамチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（デスモジュールW）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-тетраヒドロナフタレンジイソシアネート、ナフタリン-1,5'-ジイソシアネート、ビス（2-メチル-3-イソシアネートフェニル）メタン、4,4'-ジフェニルプロパレンジイソシアネート、тетрамチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）。

2以上の官能基を有するポリイソシアネート、たとえば米国特許第4,433,067号明細書に記載され、考察されているもの、特にそこに記載されるメチレンジフェニルジイソシアネートを基礎とするポリイソシアネート、殊に4,4'-異性体およびウレタンイミン改質MDIも使用しうる。ポリイソシアネートという語には、ポリイソシアネートと活性水素含有物質との準プレポリマーも含まれ、その際ポリイソシアネートを一般に約0.05-約0.3当量のポリオールと反応させる。多数のポリイソシアネートが適しているが、実際には経済性および一般的な入手しやすさのためMDIおよびTDIを基礎とするポリイソシアネートが好ましいであろう。ただし脂肪族イソシアネートは非黄変性を示し、これらは被膜に関して特に重要である。

極めて望ましいイソシアネートには、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、m-тетрамチルキシレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（デスモジュールW）および1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

ヒドロキシモノビニルエーテル

前記オリゴマー-エステルの製造に用いられるビニルエーテル末端基付きアルコール類は、アルキレンとジオールの付加物に相当する構造をもつ。しかしこれらのビニルエーテル末端基付きアルコール類は他の方法で製造することもでき、それらを製造する方法は本発明の一部ではない。アルキレンは一般式 $\text{R}_1\text{CH}=\text{CR}_2$ を有し、ジオールは一般式 $\text{HO}-\text{Z}-\text{OH}$ を有する。本発明のビニルエーテル末端基付きアルコール類の一般式は下記のものである。



基 R_1 および R_2 は互いに無関係に、水素原子、および1-10個の炭素原子を含む低級アルキル部分よりなる群から選ばれるが、1-約4個の炭素原子を含むものが好ましい。 R_1 および R_2 の双方がアルキル部分ではないことが好ましい。双方が低級アルキル基である場合、これにより本発明のオリゴマーの重合速度が望ましくないほど低下するからである。 R_1 がアルキル部分である場合、 R_2 は水素であることが好ましく、逆に R_2 がアルキル部分である場合、 R_1 は1-4個の炭素原子を含むアルキルであることが好ましい。好ましい形態においては、 R_1 または R_2 がメチル基であり、 R_2 および R_1 が水素である。さらにいっそう好ましい形態においては、 R_1 および R_2 の双方が水素である。

Zは、28-約500の分子量を有し、アルキレンまたはシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であらう。

ジオールのうち、重要な1群はアルキレングリコール、 $\text{HO}(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{OH}$ からなり、式中のnは2-約10の整数である。直鎖アルキレングリコール、H

○ (CH₂)_n・OH (ポリメチレンジオール)、すなわちnが2〜約10の整数であるもの、殊にnが2〜約6であるものが特に有用である。この群の員子の例は、ジオール、たとえばエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオールおよび1, 10-デカンジオール(デカメチレングリコール)である。

非直鎖または分枝型アルキレンジオールを用いることもでき、この場合それらのグリコールは3〜約10個の炭素原子を含む。その例には1, 2-プロピレングリコール、2, 3-ブタンジオール、2, 3-ジメチル-2, 3-ブタンジオール、2, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール(ノナペンチルグリコール)が含まれる。

他の有用な1群のジオールはポリアルキレングリコール、特にポリ(エチレン)グリコール、HO[-CH₂CH₂O-]・OH、およびポリ(プロピレン)グリコール、HO[-CH(CH₃)CH₂O-]・OHであり、これらの式中のmは1〜約50の整数であり、ただしより普通にはmは1〜約10、極めて好ましくは1〜約5の整数である。これらのグリコール類の例には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコールなど、およびプロピレングリコール同族体が含まれる。

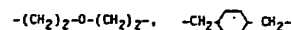
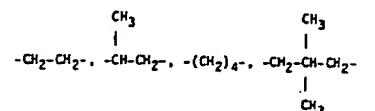
特に重要なものは、Zがシクロアルカン、たとえばシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンまたはシクロオクタンを母体とする2価の基であるもの、好ましくはビスヒドロキシアルキル誘導体の場合である。好ましいジオールは1, 3-ビス(ヒドロキシアルキル)シクロペンタン類、ならびに1, 4-ビス(ヒドロキシアルキル)シクロヘキサン類、シクロヘプタン類およびシクロオクタン類、特にシクロヘキサン類である。以上に明記したものと異なる位置において置換されたジオールを本発明に用いることができるが、必ずしも等しい結果が得られるわけではない。ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン類は対応するフタル酸の還元によって容易に得られるので好ましく、それらのうち1, 4-

ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンが好ましい。

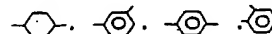
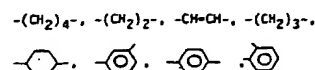
アセチレンと上記ジオールの反応により製造されるヒドロキシモノビニルエーテルのうち特に好ましいものには、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBV E)、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル(CHMV E)、2-ヒドロキシエチルシビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、およびジエチレングリコールモノビニルエーテルが含まれる。

ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーの特に好ましい形態には、成分が下記により定められるものが含まれる。

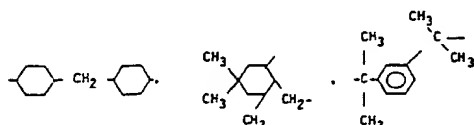
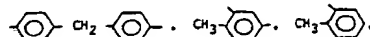
Xが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Yが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、

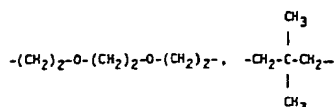
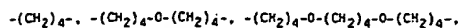
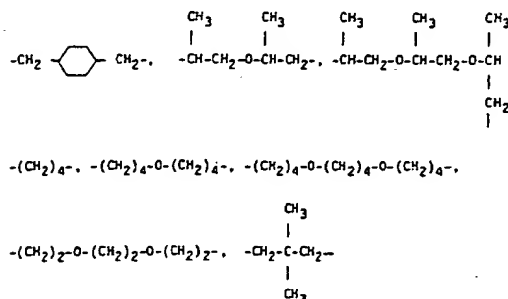


Qが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



R₁およびR₂が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基であり、そして

Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基である。



反応条件

ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーの重要な特性は、すべての場合最終生成物においてポリエステルまたはヒドロキシモノビニルエーテルに由来するヒドロキシル基がほとんど無いことである。すなわち未反応のまま残存する最

初ヒドロキシル基は約10%以下である。オリゴマー状のビニルエーテル末端基付き生成物が検出可能なヒドロキシル基を含まないこと、すなわち未反応のまま残存する反応体混合物の最初のヒドロキシル基は約1%以下であることが極めて好ましい。生成物中に遊離イソシアネート基が本質的に残存しないこと、すなわち反応体混合物の最初のイソシアネート基は約1%以下であることも重要である。一般にポリエステル(a)、ジイソシアネート(b)およびモノビニルエーテル(c)の比率は、同当量数のヒドロキシル基およびイソシアネート基を供給すべく選ばれる。

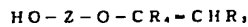
ビニルエーテルオリゴマーは、ヒドロキシル末端基付きポリエステル(a)をイソシアネート化合物(b)と反応させ、もしくはイソシアネート(b)をヒドロキシモノビニルエーテル(c)と反応させ、次いで付加物を残りの成分と反応させることにより製造するか、または3成分を同時反応させることもできる。(a)、(b)および(c)の比率は、(a)および(c)からのヒドロキシル基の総数に対する(b)からのイソシアネート基の数の比率が約1:1であるべく選ばれる。(a)からのヒドロキシル基の数に対する(c)からのヒドロキシル基の数の比率は約0.5〜5とすべきである。この反応は0〜150℃の温度で実施することができる。溶剤、たとえばジエチルエーテル、塩化メチレンまたはトルエンを用い、後にオリゴマーから除去することができ、または溶剤の不在下で上記成分を反応させることができる。ジビニルエーテルモノマー、たとえば1, 4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルまたはトリエチレングリコールジビニルエーテルを溶剤として用いることもできる。これらの化合物はヒドロキシモノビニルエーテルの製造に際して副生物として得られる。それらは遊離ヒドロキシル基を含まないので、イソシアネートと反応しないが、被膜の配合に際してオリゴマーと共に残存する可能性がある。

この反応は触媒を用いず実施することができるが、スズ含有触媒、たとえばジブチルスズジラウレートを用いてもよい。

ビニルエーテル末端基付きエステルモノマー

オプティカルコーティングの製造に有用なビニルエーテル末端基付きエステル

モノマーは上記のウレタンオリゴマーに関連があり、単官能性または多官能性であってもよい。それらは次式のヒドロキシビニルエーテル



を次式の活性化されたカルボン酸誘導体



と反応させることにより製造しうる。

式中、 n は1-4であり、

Aは、15-180の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレンまたはシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

R_1 および R_2 は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

RはH、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、Cl、Brである。

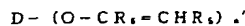
n は1-4であってよいが、好ましいモノマーにおいては n は1または2である。Aについての好ましい基には、フェニル、メチル、1-4個の炭素原子を含むアルキレン基、ビニルおよび置換フェニレンが含まれる。エステルモノマーの例には、芳香族エステル、たとえばベンゾエート、フタレート、イソフタレートおよびテレフタレート、ならびに脂肪族エステル、たとえばスクシネート、グルタレート、アジベート、マレエートおよびフマレートが含まれる。特にベンゾエート、イソフタレート、スクシネートおよびグルタレートが極めて好ましい。有

R_1 および R_2 がHおよび $-\text{CH}_3$ よりなる群から選ばれる1価の基である。

これらのビニルエーテル末端基付きエステルは当業者が利用しうる各種の方法により製造することができ、特にこの反応はヒドロキシビニルエーテルと目的のメチルエステルのエステル交換反応により実施しうる。カルボン酸または対応する酸クロリドもしくは酸無水物も使用しうる。

ビニルエーテル末端基付きモノマー

これらのビニルエーテル末端基付き化合物はアルコール類の単官能性または多官能性誘導体であり、次式により表わしうる。



式中、 n' は1-4であり、 R_1 および R_2 は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、Dはアルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテルである。特に有用な代表的ジビニルエーテル化合物は1、4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ジブロビレングリコールジビニルエーテル、トリブロビレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテルである。

これらの化合物は、アセチレンとジオール、たとえば1、4-シクロヘキサジメタノール、ジブロビレングリコール、トリブロビレングリコールおよびジエチレングリコールを反応させることによって好都合に製造しうる。

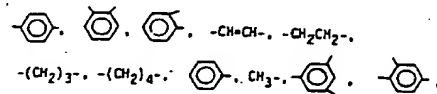
単官能性化合物を用いることもでき、これらはアセチレンとモノアルコール、たとえばシクロヘキサノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジブロビレングリコールモノメチルエーテル、およびエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテルを反応させることにより製造しうる。

代表的な単官能性ビニルエーテルには、シクロヘキシルビニルエーテル、 n -ブチルジエトキシビニルエーテル、 n -ヘキシルエトキシビニルエーテル、メチルジブロビレングリコールビニルエーテル、および2-エチルヘキシルエトキシ

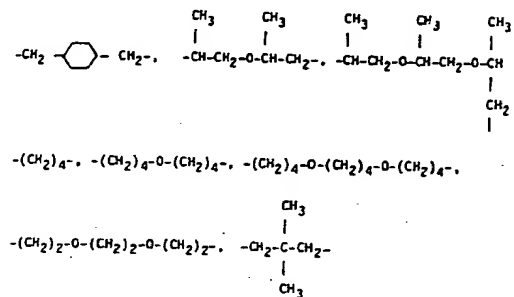
用な化合物の個々の例は、ビス(4-ビニルオキシブチルアジベート)、4-ビニルオキシブチルベンゾエート、ビス(4-ビニルオキシブチル)スクシネート、ビス(4-ビニルオキシブチル)マレエート、ビス(4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチル)グルタレート、4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチルアセテート、4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチルグルタレート、ビス(4-ビニルオキシメチルシクロヘキシルメチル)マレエートである。

特に好ましいビニルエーテル末端基付きエステルモノマーの形態は下記の式を有するであろう。

Aが下記よりなる群から選ばれる1、2または3官能性の基であり、



Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、Xは下記よりなり、

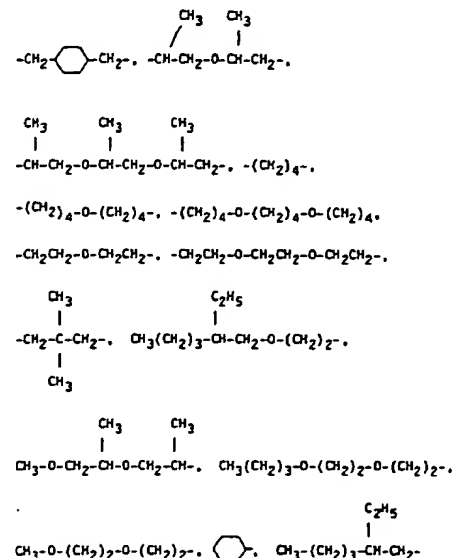


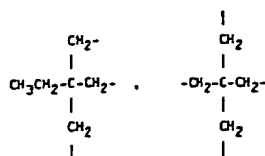
ビニルエーテルが含まれる。

アルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーの特に好ましい形態は次式を有するであろう：

R_1 および R_2 が、Hおよび $-\text{CH}_3$ よりなる群から選ばれる1価の基であり、そして

Dは下記よりなる群から選ばれる。





オブティカルコーティングの型製

前記のように、オブティカルコーティングは通常は2層で付与され、内層は物理的特性において外層と著しく異なる。内層または第1被膜は外側または第2被膜より柔軟かつ弾性であり、これは内側被膜およびその下のガラスファイバーを保護しうる強靱なバリアーを提供することを意図する。本発明者らが用いる配合物は同じビニルエーテル化合物群から選ばれるが、認識されるように著しく異なる特性が得られる。両層が化学的に関連をもつことは配合する者にとっては有利である。

一般に各層は、前記ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーを主部分、一般に第1被膜については60-80%、第2被膜については40-70%含むであろう。ビニルエーテル末端基付きエステルモノマーは第2被膜の実質部分、たとえば約20-60%を構成し、一方第1被膜には約5-40%が用いられる。アルコール類から誘導されたビニルエーテルモノマーは、第1被膜には最高で約35%、第2被膜には最高で約40%の量で用いられる。

ビニルエーテル類を反応させて目的の被膜を形成させるために、カチオン性光開始剤が用いられる。これらの光開始剤の代表例は、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート塩類およびジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモン塩類である。それらは通常はビニルエーテル類のブレンド配合物中に約0.1-5%の量で必要とされる。

上記の主成分のほかに、配合物は色素、安定剤、およびヒンダードフェノール

実施例2

ポリプロピレンアジベート ($\bar{M}_n = 2000$ 、ウィック・フォームレッツ33-56、1.0ヒドロキシル当量)をTMXDI (2.0 NCO当量)およびHBVE (1.0ヒドロキシル当量)と反応させることにより、ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーを製造した。生成物は透明、粘潤な液状樹脂であった。

実施例3

ファイバーオブティック用第2被膜を下記に示すものに従って配合した：

成分	重量部
実施例1の生成物	55
CHVE ^(a)	10
HBVE-イソフタレート ^(b)	15
HBVE-スクシネート ^(c)	20
Ar ₃ SPF ₆ (ユニオン・カーバイドUVI-6974)	0.5

(a) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE) の反応生成物

(b) コハク酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE) の反応生成物

(c) 1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (CHVE)

この配合物は25℃で6300cpsの粘度および24℃で1.51の屈折率を有していた。この配合物を3ミルのフィルムアプリーターによりガラス板に被覆した。フィルムを水銀灯により窒素雰囲気中で線量約0.5J/cm²において照射することにより硬化させた。硬化したフィルムを分析のためにガラス板から

系酸化防止剤、たとえばイルガノックス1076、イルガノックス1035およびイルガノックス1010 (チバ・ガイギー製のケイ酸誘導体)、光増感剤、たとえばベンゾフェノン、チオキサントンおよびフェナントリン、ならびに当業者に周知の他の成分をも含有しうる。

オブティカルコーティングの硬化

本発明のビニルエーテル配合物は、当技術分野で既知の方法により硬化または重合させることができる。樹脂をたとえばエネルギー約50から恐らく最高で500KeVの範囲、線量約0.1-約10.0Mradの電子ビームで処理することにより放射線硬化させることができる。電子ビーム硬化は、有利には高速カチオン重合を行うためにヨードニウム塩またはスルホニウム塩の存在下で実施することができる。オニウム塩の存在下での紫外線硬化を採用してカチオン重合を行うこともできる。水銀灯からの紫外線が一般に用いられる。放射線活性化されたカチオン開始剤はクリヴェロ (J. V. Crivello), *Advances in Polymer Sci.*, 64, pp. 1-48 (1984) により概説されている。他の手段には、ルイス酸、たとえば三フッ化ホウ素の存在下、または強酸、たとえばp-トルエンスルホン酸およびトリフルオロメチルスルホン酸の存在下での熱硬化が含まれる。加熱に際して強酸を放出する潜伏性熱触媒、たとえばブロックされたスルホン酸も使用しうる。これらの重合法はすべて当業者に周知である。光ファイバー用被膜の硬化には、紫外線の存在下でのカチオン重合が好ましい。

実施例1

ポリプロピレンアジベート ($\bar{M}_n = 500$ 、ウィック・フォームレッツ33-225、1.0ヒドロキシル当量)を改質MDI (BASF MP-102、2.0 NCO当量)および4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル (CHMVE) (1.0ヒドロキシル当量)と反応させることにより、ビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマーを製造した。反応は10% 1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (CHVE) と組み合わせて実施された。生成物は透明、粘潤な液状樹脂であった。

取り外した。結果を後記の表Aにまとめる。

実施例4

他の第2被膜を下記に示すものに従って配合した：

成分	重量部
実施例1の生成物	50
CHVE	10
HBVE イソフタレート	25
CHMVE グルタレート ^(a)	15
イルガノックス1076 ^(b)	1
Ar ₃ SPF ₆ (ユニオン・カーバイドUVI-6960)	0.5

(a) 4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルとグルタル酸の反応生成物

(b) 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキイ皮酸オクタデシル

この配合物は実施例3のものと同様な特性を備えているが、125℃ (乾燥) の温度または相対湿度95%で95%に暴露した場合、いっそう安定である。この改良された安定性は酸化安定剤 (イルガノックス) の使用および開始剤 (Ar₃SPF₆) の相異、ならびに多官能性モノマーの選択に起因する。

実施例5

ファイバeroptick用第1 (内側) 被膜を下記に示すものに従って配合した:

成分	重量部
実施例2の生成物	75
HBVE-インフタレート	5
HBVE-ベンゾエート ^(*)	20
Ar ₃ SSbF ₆ (ユニオン・カーバイドUVI-6974)	1

(a) 安息香酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物

この配合物は25℃で8500cpsの粘度および24℃で1.49の屈折率を有していた。この配合物を6ミルのフィルムアプリケーターによりガラス板に被覆した。フィルムを水銀灯により窒素雰囲気中で線量約0.5j/cm²において照射することにより硬化させた。硬化したフィルムを分析のためにガラス板から取り外した。結果を下記の表Aにまとめる。

表A

光ファイバー被膜特性

特性	実施例3 (外側)	実施例5 (内側)
モジュラス、25℃、50% RH (MPa)	825	1.1
破断点伸び(%)	18	100
弾性率、E' (MPa)		
25℃および1ヘルツで	1000	-
-38℃および1rad/sで	-	10
感水性 (24時間浸漬)		
重量変化(%)	2.0	-1.3
吸水率(%)	2.5	1.2
抽出分(%)	0.5	2.5
完全硬化の線量(J/cm ²)	0.3-0.5	0.2-0.3

同様に見える配合物の調整によって、硬化させた場合に実際に著しく異なる特性を生じる可能性があることが分かる。内側被膜はその被膜の要求に従って柔軟かつ弾性であり、かつ低い吸水性を示す。外側被膜はこれよりはるかに硬く、内側被膜を保護するのに役立つであろう。

実施例6

他の第1被膜を下記に示すものに従って配合した:

成分	重量部
実施例2の生成物	80
HBVE-インフタレート	7.5
EHEVE [†]	12.5
Ar ₃ SSbF ₆ (ユニオン・カーバイドUVI-6974)	1

[†] 2-エチルヘキシルエトキシビニルエーテル

この配合物を硬化させると、極めて低いモジュラスの被膜が形成された。これはアルコール類から誘導された単官能性ビニルエーテルモノマーの使用を表すものである。

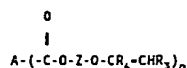
要約書

ヒドロキシル末端基付きポリエステルまたはポリエーテル、ジイソシアネート、およびヒドロキシモノビニルエーテルを反応させることにより得られるビニルエーテルオリゴマーを、エステルまたはアルコール類から誘導する単官能性または多官能性ビニルエーテル末端基付きモノマー類と共に含有する組成物から、光ファイバー用被膜を調製する。

(式中、 R_1 および R_2 は、 H 、および 1-10 個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる 1 個の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基である。

(b) 次式のビニルエーテル末端基付きエステルモノマー



(式中、 n は1-4であり、

Aは、15-180の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基であり、

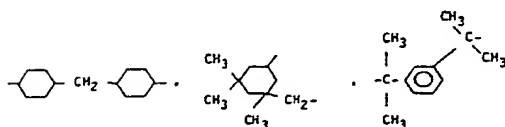
Zは、25-500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

R₃およびR₄は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基である)；

(c) 次式のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマー

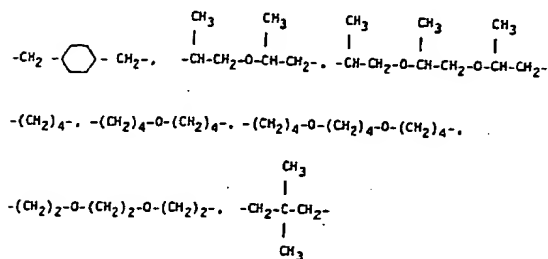


(式中、 n' は 1-4 であり、



R_1 および R_2 が $-H$ および $-CH_3$ よりなる群から選ばれる 1 価の基であり、
そして

Z が下記よりなる群から選ばれる2箇の基である



3. (b) のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーにつき下記よりなる、
請求の範囲第 1 項に記載の組成物：

Aが下記よりなる群から選ばれる1、2または3官能性の基であり、

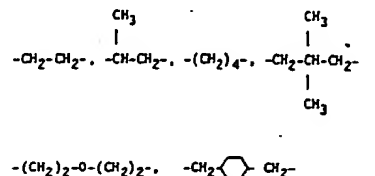
R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1個の基であり、

Dは、56-1,000の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテルよりなる群から選ばれた1、2または3箇の基である)

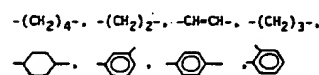
(d) 有効量の光開始剤。

2. (a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

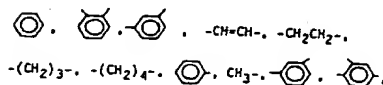
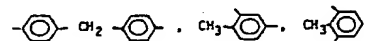
Xが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Yが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Qが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、

5. 請求の範囲第1項に記載の光ファイバー用第1被膜のための組成物において、全組成物を基準として、(a)のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約50-85重量%であり、(b)のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが最高で約50重量%であり、(c)のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約50重量%であり、(b)および(c)の合計が50重量%を越えず、該組成物がさらに約0.1-5重量%のカチオン性光開始剤、および所望により最高で約3重量%の熱酸化安定剤を含む組成物。

6. 請求の範囲第1項に記載の光ファイバー用第2被膜のための組成物において、全組成物を基準として、(a)のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約30-70重量%であり、(b)のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが最高で約70重量%であり、(c)のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約70重量%であり、(b)および(c)の合計が70重量%を越えず、該被膜がさらに0.1-5重量%のカチオン性光開始剤、および所望により最高で約3重量%の熱酸化安定剤を含む組成物。

7. 請求の範囲第5項に記載の光ファイバー用第1被膜のための組成物において、(a)のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約60-80重量%であり、(b)のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが約5-40重量%であり、(c)のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で35重量%であり、(b)および(c)の合計が40重量%を越えない組成物。

8. 請求の範囲第6項に記載の光ファイバー用第2被膜のための組成物において、(a)のビニルエーテルウレタンオリゴマーが約40-70重量%であり、(b)のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーが20-60重量%であり、(c)のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマーが最高で約40重量%であり、(b)および(c)の合計が60重量%を越えない組成物。

- (b) 1. 4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル;
(c) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物;
(d) グルタル酸と4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルの反応生成物;
(e) 有効量の光開始剤。

13. 請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の硬化した組成物で被覆された光ファイバー。

14. 請求の範囲第5項または第7項に記載の組成をもつ第1被膜を有する光ファイバー。

15. 請求の範囲第6項または第8項に記載の組成をもつ第2被膜を有する光ファイバー。

9. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第1被膜のための組成物:

- (a) ポリプロピレンアジベートをテトラメチルキシレンジイソシアネートおよび4-ヒドロキシブチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー;
(b) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物;
(c) 安息香酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物;
(d) 有効量のカチオン性光開始剤。

10. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第1被膜のための組成物:

- (a) ポリプロピレンアジベートをテトラメチルキシレンジイソシアネートおよび4-ヒドロキシブチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー;
(b) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物;
(c) 2-エチルヘキシルエトキシビニルエーテル;
(d) 有効量のカチオン性光開始剤。

11. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第2被膜のための組成物:

- (a) ポリプロピレンアジベートを改質4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー;
(b) 1. 4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル;
(c) イソフタル酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物;
(d) コハク酸と4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの反応生成物;
(e) 有効量のカチオン性光開始剤。

12. 本質的に下記よりなる、光ファイバー用第2被膜のための組成物:

- (a) ポリプロピレンアジベートを改質4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテルと反応させることにより製造されたビニルエーテル末端基付きウレタンオリゴマー;

手続補正書

平成 5 年 3 月 1 日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

PCT/US91/04233

2. 発明の名称

ビニルエーテル系の光ファイバー被膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245,
モリスタウン, コロンビア・ロード 101,
ビー・オー・ボックス 2245
名 称 アライド・シグナル・インコーポレーテッド

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206区
電 話 3270-6641-6
氏 名 (2770) 井理士 湯 浅 恭

5. 補正の対象

請求の範囲の欄

6. 補正の内容

別紙の通り



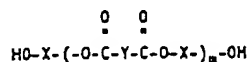
別紙

1. 明細書の〔特許請求の範囲〕を次の通り訂正します。

『1. 本質的に下記の反応生成物からなる、光ファイバーの被覆用組成物：

(a) 本質的に下記の反応生成物からなるビニルエーテルウレタンオリゴマー

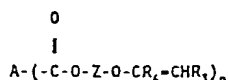
(i) 次式のヒドロキシル末端基付きポリエステル



または次式のヒドロキシル末端基付きポリエステル



(式中、XおよびYは、28-約500の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基であり、



(式中、nは1-4であり、

Aは、15-180の分子量を有し、アルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる1、2、3または4官能性の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基であり、

R₃およびR₄は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基である)；

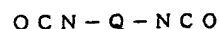
(c) 次式のアルコール類から誘導されるビニルエーテル末端基付きモノマー



(式中、n'は1-4であり、

mは1-約100の平均値を有する)；

および(ii)次式のジイソシアネート



(式中、Qはアルキレン、アリーレン、アルアルキレンおよびシクロアルキレン基よりなる群から選ばれる2価の基である)または2以上の官能基を有するポリイソシアネート、

および(iii)次式のヒドロキシモノビニルエーテル



(式中、R₁およびR₂は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、

Zは、25-500の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテル基よりなる群から選ばれる2価の基である)

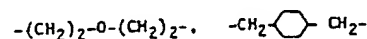
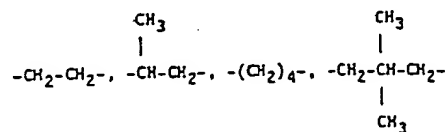
(b) 次式のビニルエーテル末端基付きエステルモノマー

R₅およびR₆は、H、および1-10個の炭素原子を有するアルキル基よりなる群から選ばれる1価の基であり、Dは、56-1,000の分子量を有し、アルキレン、シクロアルキレンまたはアルキレンエーテルよりなる群から選ばれる1、2または3価の基である)

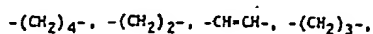
(d) 有効量の光開始剤。

2. (a) のビニルエーテルウレタンオリゴマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物：

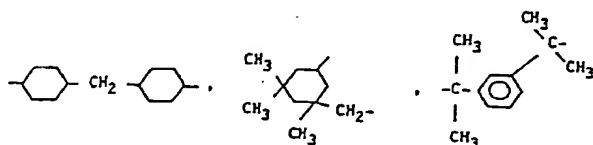
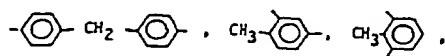
Xが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



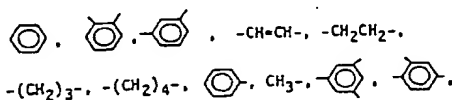
Yが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



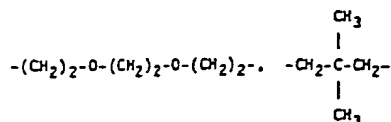
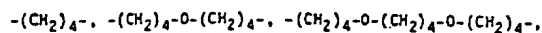
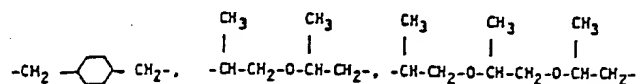
Qが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



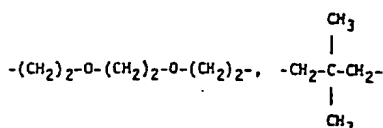
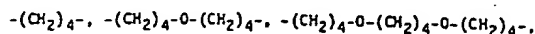
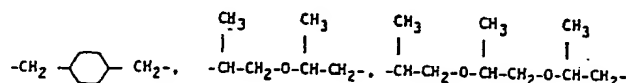
R₁およびR₂が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基であり、そして
Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基であ



Zが下記よりなる群から選ばれる2価の基であり、



る



3. (b)のビニルエーテル末端基付きエステルモノマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物:

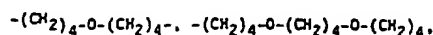
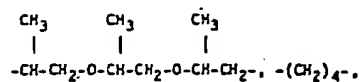
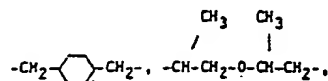
Aが下記よりなる群から選ばれる1、2または3官能性の基であり、

R₃およびR₄が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基である。

4. (c)のビニルエーテルモノマーにつき下記よりなる、請求の範囲第1項に記載の組成物:

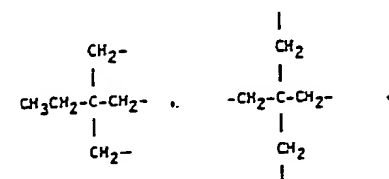
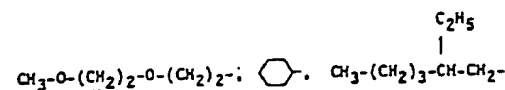
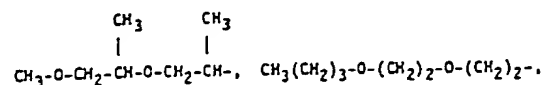
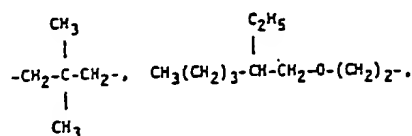
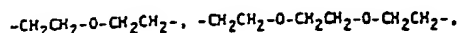
R₅およびR₆が-Hおよび-CH₃よりなる群から選ばれる1価の基であり、そして

Dが下記よりなる群から選ばれる



特表平5-506838 (15)

国际调查报告



International Application No. PCT/US 91/04233		
1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (1) (convert classification symbols only, indicate only) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classifications and IPC IPC: C 08 F 299/06, C 09 D 175/16, G 02 B 6/02		
2. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched? Classification System IPC: C 08 F; C 09 D		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such documents are included in Fields Searched		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Class of Document ¹⁾ with indication, where appropriate, of the relevant passages ²⁾	Relevant to Claim No. ³⁾
A	US, A, 4472019 (BISHOP ET AL) 18 September 1984, see column 3, line 35 - line 47; abstract; claims 1-16	1-15
A	US, A, 4522465 (BISHOP ET AL) 11 June 1985, see abstract; claims 1-12	1-15
A	US, A, 4682851 (ROBERT E. ANSEL) 28 July 1987, see abstract; claims 1-4	1-15
A	US, A, 4741596 (BROER ET AL) 3 May 1988, see abstract; claims 1-9	1-15
<p>¹⁾ Special Categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance; "B" pertinent documents not published as or after the international filing date; "C" documents which are prior art documents, as claimed, in which is used to establish the invention date of the invention; "D" documents reporting to an art document, via, abstract or other means; "E" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed.</p> <p>²⁾ "I" prior document published after the international filing date in a foreign state and not in conformity with the requirements set forth in the international filing date; "P" documents of particular relevance, the claimed invention claims to be based on; "R" documents of particular relevance, the claimed invention claims to be based on; "S" documents of particular relevance, the claimed invention claims to be based on; "T" documents of particular relevance, the claimed invention claims to be based on; "U" documents of particular relevance, the claimed invention claims to be based on; "V" documents of particular relevance, the claimed invention claims to be based on; "W" documents of particular relevance, the claimed invention claims to be based on; "X" documents of particular relevance, the claimed invention claims to be based on; "Y" documents of particular relevance, the claimed invention claims to be based on; "Z" documents of particular relevance, the claimed invention claims to be based on.</p> <p>³⁾ "1" document number of the same patent family.</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
2nd October 1991	22 OCT 1991	
International Searching Authority	Signature of Authorizing Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	Mme N. KUIPER	

国际调查报告

PCT/US 91/04233

SA 49409

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office (EPO) file on 30/08/91. The European Patent Office is to be used for those documents which are necessary for the purposes of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4472019	18/09/84	CA-A- 1201840 EP-A-B- 0114982	11/03/86 08/08/84
US-A- 4522465	11/06/85	CA-A- 1236625 EP-A- 0145929 JP-A- 60118758	10/05/88 26/06/85 26/06/85
US-A- 4682851	28/07/87	US-A- 4624994	25/11/86
US-A- 4741596	03/05/88	EP-A-B- 0167199 JP-A- 61020008 NL-A- 8401981	08/01/86 28/01/86 16/01/86

For more details about this annex 1 see Official Journal of the European Patent Office, No. 18/92

EPO FORM P077

第1頁の続き

⑤Int. Cl.³

G 02 B 6/44

識別記号

3 0 1 A

庁内整理番号

7036-2K

⑥発 明 者

レヴィー, アルヴィン・チャー
ルズ

アメリカ合衆国ジョージア州30338, アトランタ, ウィンディン
グ・プランチ・コート 1056

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁵ : C08F 299/06, C09D 175/16 G02B 6/02	A1	(11) International Publication Number: WO 92/04388 (43) International Publication Date: 19 March 1992 (19.03.92)
(21) International Application Number: PCT/US91/04233 (22) International Filing Date: 13 June 1991 (13.06.91) (30) Priority data: 574,705 29 August 1990 (29.08.90) US (71) Applicant: ALLIED-SIGNAL INC. [US/US]; Law Department (C.A. McNally), P.O. Box 2245R, Morristown, NJ 07962-2245 (US). (72) Inventors: LAPIN, Stephen, Craig ; 26478 N.E. Lakeshore Drive, Wauconda, IL 60084 (US). LEVY, Alvin, Charles ; 1056 Winding Branch Court, Atlanta, GA 30338 (US).	(74) Agent: ROONEY, Gerard, P.; Allied-Signal Inc., Law Department (C.A. McNally), P.O. Box 2245R, Morristown, NJ 07962-2245 (US). (81) Designated States: AT (European patent), AU, BB, BE (European patent), BG, BR, CA, CH (European patent), DE (European patent), DK (European patent), ES (European patent), FI, FR (European patent), GB (European patent), GR (European patent), HU, IT (European patent), JP, KP, KR, LK, LU (European patent), MC, MG, MW, NL (European patent), NO, PL, RO, SD, SE (European patent), SU ⁺ . Published <i>With international search report.</i>	

(54) Title: VINYL ETHER BASED OPTICAL FIBER COATINGS**(57) Abstract**

Optical fiber coatings may be prepared from compositions containing a vinyl ether oligomer prepared by reacting an hydroxyl-terminated polyester of polyether, a diisocyanate, and a hydroxy monovinyl ether, with mono or multifunctional vinyl ether terminated monomers, which may be derived from esters or alcohols.